

⑤1

Int. Cl.:

C 07 c, 57/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 12 o, 21

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 1 768 253

⑫

Aktenzeichen: P 17 68 253.0

⑬

Anmeldetag: 19. April 1968

⑭

Offenlegungstag: 28. Oktober 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 25. April 1967

⑰

Land: V. St. v. Amerika

⑱

Aktenzeichen: 633413

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Escambia Chemical Corp., Allentown, Pa.;
The Dow Chemical Co., Midland, Ohio (V. St. A.)Vertreter gem. § 16 PatG: Maas, I. M., Dr.; Pfeiffer, W. G., Dr.; Voithenleitner, F., Dr.;
Patentanwälte, 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt Hein, Richard William, Ridgefield, Conn.;
Woodward, George Edward, Freeport, Tex. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 13. 10. 1969

DT 1 768 253

1768253

DR. L. H. M. A. A. S.
DR. W. G. P. EIFFER
PATENTANWÄLTE
MÜNCHEN 23
UNGERERSIRASSE 25

B 940

Escambia Chemical Corporation, Pace, Florida, V.St.A.
=====

und The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, V.St.A.
=====

Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure
=====

Die Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure und betrifft insbesondere ein Verfahren zur Dehydratisierung von α -Hydroxyisobuttersäure zu Methacrylsäure unter der Einwirkung von Wärme und eines Katalysators, mit dem hohe Ausbeuten von Methacrylsäure mit geringerem Aufwand und ohne die Schwierigkeiten erzielt werden, durch die die bekannten Verfahren beeinträchtigt wurden.

Es ist bekannt, z. B. aus der britischen Patentschrift 852 664, daß α -Hydroxyisobuttersäure im Dampfphasenverfahren zu Methacrylsäure dehydratisiert werden kann. Dieses Verfahren bietet zwar gegenüber anderen bekannten Verfahren gewisse Vorteile, die katalytische Dehydratisierung in der Dampfphase wurde jedoch durch bestimmte Nachteile beeinträchtigt. Bei die-

109844/1869

BAD ORIGINAL

sen Verfahren besteht die Neigung zur Bildung von Koks, der den Katalysator und die Reaktoren verschmutzt, so daß eine häufige Stilllegung zur Reinigung der Reaktoren erforderlich ist, und bietet ernsthafte Schwierigkeiten bei der Reinigung des Produkts. Die Koksbildung kann dazu führen, daß der Katalysator nur für kurze Dauer gebrauchsfähig ist. Ferner erfordert der verwendete Katalysatortyp zur Erzielung wirtschaftlicher Ausbeuten eine häufige Regenerierung.

Zweck der Erfindung ist daher, die Nachteile der bekannten Verfahren zur Erzeugung von Methacrylsäure zu überwinden.

Ziel der Erfindung ist ferner ein neues Verfahren zur Erzeugung von Methacrylsäure, mit dem Ausbeuten von 85 % und mehr durch Dehydratisierung von alpha-Hydroxyisobuttersäure erzielt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein neues Verfahren zur Dehydratisierung von alpha-Hydroxyisobuttersäure in flüssiger Phase unter Bildung von Methacrylsäure in hohen Ausbeuten, das die Schwierigkeiten infolge der Bildung von Koks und Teer oder von Polymerisationen in den Reaktoren, wie sie bei den bekannten Dampfphasenverfahren auftreten, vermeidet.

Es ist bekannt, daß Methacrylsäure und seine Ester wegen ihrer Brauchbarkeit für viele Anwendungsgebiete große technische Bedeutung haben. Da sie die Fähigkeit aufweisen, leicht zu polymerisieren, liegt eines ihrer Hauptanwendungsgebiete in der Herstellung ihrer Polymeren und Copolymeren mit verschiedenen anderen polymerisierbaren Verbindungen. Die Polymeren, die aus den niedren Alkylestern von Methacrylsäure, besonderes dem Methylester hergestellt werden, werden wegen der Leichtigkeit, mit der sie zu Formkörpern gepreßt oder gegossen werden können, wegen ihrer Klarheit, ihres geringen Gewichts und ihrer Festigkeit für viele Zwecke verwendet.

Methacrylsäure kann durch (a) Oxydation von Methacrolein, (b) Hydrolyse von Acetoncyanhydrin, (c) Dehydratisierung von alpha-Hydroxyisobuttersäure und (d) Oxydation von Methyl-alpha-methylvinylketon hergestellt werden. Die Methacrylsäureester können durch (a) Veresterung der freien Säure, und (b) Dehydratisierung von alpha-Hydroxyisobuttersäureestern hergestellt werden. Zwar wurden viele Versuche unternommen, um ein technisches Verfahren zu entwickeln, diese Verfahren haben jedoch zahlreiche Schwierigkeiten geboten. Ein Beweis dafür ist die Tatsache, daß trotz der Vielzahl von Arbeiten, Patenten und Veröffentlichungen über die Dehydratisierung von alpha-Hydroxyisobuttersäure und ihre Ester bei den meisten technischen Verfahren die Hydrolyse

109844/1869

BAD ORIGINAL

von Acetoncyanhydrin angewandt wird. Einige der Gründe, warum sich die vorgeschlagenen Dehydratisierungsverfahren nicht durchgesetzt haben, liegen darin, daß sie (a) häufig zu niedrigen Umwandlungsgraden und niedrigen Ausbeuten der gewünschten Produkte führen, (b) häufig nur für absatzweise arbeitende Verfahren anwendbar sind, (c) große Mengen von schwer zugänglichen Katalysatoren und/oder Lösungsmitteln erfordern, (d) verunreinigte Produkte liefern, die für bestimmte Zwecke ungeeignet sind, und (e) zu ernsthaften Korrosionsproblemen infolge der Anwesenheit von Halogensalzen, die in den Verfahren angewandt werden, führen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind diese Nachteile praktisch beseitigt und es stellt ein ausgezeichnetes und wirtschaftliches Dehydratisierungsverfahren dar, das für die Durchführung im technischen Maßstab geeignet ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Methacrylsäure leicht in hohen Ausbeuten erhalten werden kann, wenn man alpha-Hydroxyisobuttersäure in flüssiger Phase in Gegenwart eines Metallsalzes dieser Säure, das als Dehydratisierungskatalysator wirkt, erwärmt. Der verwendete Katalysator macht es möglich, das Verfahren durchzuführen, indem man die alpha-Hydroxyisobuttersäure während des Verfahrens in der flüssigen Phase hält.

109844/1869

BAD ORIGINAL

Die Verbindungen, die zur Erzeugung der Dehydratisierungskatalysatoren verwendet werden können, sind diejenigen Metallsalze oder Methallhydroxyde, die mit alpha-Hydroxyisobuttersäure ein Metallsalz bilden. Von den verwendbaren Salzen und Hydroxyden werden die der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle bevorzugt, z.B. Natriumhydroxy, Lithiumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Bariumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd, Natriumsulfit, Calciumcarbobat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Strontiumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumdihydrogenphosphat und dergleichen. Man kann das alpha-Hydroxyisobuttersäuremetallsalz in situ erzeugen, indem man die alpha-Hydroxyisobuttersäure und das Metallsalz oder die Metallbase in dem Reaktor zusammenbringt und/oder man kann es in ähnlicher Weise vor Einführung in den Reaktor erzeugen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die alpha-Hydroxyisobuttersäure in flüssiger Phase mit dem Metallsalz von alpha-Hydroxyisobuttersäure, das als Dehydratisierungskatalysator dient, bei erhöhter Temperatur zusammengebracht. Die tatsächlich angewandte erhöhte Temperatur ist nur zwei Beschränkungen unterworfen. Wenn die Temperatur zu niedrig ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit so weit vermindert, daß die Bildung von Methacrylsäure so langsam erfolgt, daß sie unwirtschaftlich ist. Wenn die Temperatur zu hoch ist, siedet zu viel

alpha-Hydroxyisobuttersäure aus der Reaktionsmischung ab, bevor sie unter Bildung von Methacrylsäure reagieren kann. Bei einer sehr geringen Temperatur kann die Methacrylsäure in der Reaktionsmischung in einer Konzentration vorliegen, bei der sie polymerisieren oder kondensieren und damit die Leistungsfähigkeit des Verfahrens mindern kann. Die optimale Temperatur ändert sich mit dem Druck, und liegt etwa bei dem Siedepunkt von alpha-Hydroxyisobuttersäure bei einem gegebenen Druck. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur und damit mit ansteigendem Druck zu.

Bei beträchtlich erhöhten oder verminderten Drucken sind aufwendigere Vorrichtungen erforderlich, die starke Über- oder Unterdrucke erlauben und die sie aushalten. Man kann jedoch erhöhte und verminderte Drucke anwenden. Vorzugsweise arbeitet man bei Atmosphärendruck oder nur wenig darüber oder darunter.

Das Verfahren läßt sich optimal in einem Temperaturbereich von etwa 160 bis 250°C durchführen. Der bevorzugte Temperaturbereich beträgt etwa 210 - 225°C. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß auch höhere und tiefere Temperaturen angewandt werden können. Vorzugsweise wird das Verfahren bei einer Temperatur durchgeführt, die wenigstens etwa dem Siedepunkt von alpha-Hydroxyisobuttersäure bei dem angewandten Druck entspricht. Diese Arbeitsweise führt zu optimalen Ausbeuten.

109844/1869

BAD ORIGINAL

Die alpha-Hydroxyisobuttersäure wird mit ihrem Metallsalz oder einem Salz eines Metalls, das mit alpha-Hydroxyisobuttersäure unter Bildung des alpha-Hydroxyisobuttersäuremetallsalzes reagieren kann, bei erhöhter Temperatur zusammengebracht, die ausreicht, um die alpha-Hydroxyisobuttersäure zu schmelzen und eine fließfähige Reaktionsmischung zu erzeugen. Man kann Wasser oder ein Lösungsmittel für die alpha-Hydroxyisobuttersäure, z.B. Aceton oder Essigsäure in einer Menge anwenden, die zur Überführung der Reaktionsmischung in den fließfähigen Zustand ausreicht. In einem kontinuierlichen Verfahren kann man Wassermengen, bis zu etwa 50 Gew.-% der Reaktionsmischung anwenden. Die Einführung großer Wassermengen ist unzweckmäßig, da diese gegebenenfalls aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden müssen. Die Tatsache, daß die Reaktionsmischung flüssig ist, ermöglicht einen ausgezeichneten Kontakt zwischen dem Katalysator und dem Ausgangsmaterial. Dadurch wird eine Überhitzung und Bildung von Polymeren oder Zersetzung von Produkten, die eine Verminderung der Ausbeute der gewünschten Methacrylsäure bedingen, auf ein Minimum beschränkt. Infolge des Erwärmens in Gegenwart des Dehydratisierungskatalysators wird Wasser aus der alpha-Hydroxyisobuttersäure unter Bildung von Methacrylsäure katalytisch entfernt. Methacrylsäure und Wasser, die dabei entstehen, werden aus dem Reaktor abdestilliert und ergeben nach Kondensation ein an Methacrylsäure reiches Produkt, das durch fraktionierte Destillation weiter isoliert werden kann. Das erfindungsgemäße

109844/1869

BAD ORIGINAL

Verfahren kann wie in den folgenden Beispielen gezeigt wird, entweder absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Die Konzentration des alpha-Hydroxyisobuttersäuresalzes kann nach Belieben abgeändert werden. Die Bildungsgeschwindigkeit von Methacrylsäure ist der Konzentration des alpha-Hydroxyisobuttersäuresalzes in der Reaktionsmischung direkt proportional.

Man kann jede Konzentration von einem Bruchteil von 1 % bis zu etwa 70 % der Reaktionsmischung anwenden. Der optimale Bereich für ein kontinuierliches Verfahren beträgt etwa 20 bis 40 %.

Mengen in der Größenordnung von 1 bis 5 % haben sich für absatzweisen Betrieb als sehr wirksam erwiesen.

Um eine Polymerisation der während der Reaktion gebildeten Methacrylsäure zu inhibieren, ist es zweckmäßig, während des Verfahrens einen Polymerisationsinhibitor anzuwenden. Es wurde gefunden, daß für diesen Zweck Inhibitoren wie Phenthiazin, Hydrochinon oder sein Methyläther, Luft oder Sauerstoff wirksam sind.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken. Teile beziehen sich auf das Gewicht, wenn nichts anders angegeben ist.

109844/1869

BAD ORIGINAL

Beispiel 1

300 g alpha-Hydroxyisobuttersäure (Reinheit 96 %), 15 ml Wasser, 5 g Natriumformiat und jeweils 1 g Phenthiazin und Hydrochinonmethyläther werden in einem Destillationskolben gemischt, rasch zum Sieden erhitzt und zur Erzeugung und Gewinnung des Produkts durch eine Destillationskolonne bei Atmosphärendruck destilliert. Das aufgefangene Produkt, das zwischen 94 und 157°C siedet, enthält Methacrylsäure in einer Ausbeute von 89 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an alpha-Hydroxyisobuttersäure. Das Phenthiazin und der Hydrochinonmethyläther werden als Polymerisationsinhibitoren verwendet. In diesem Beispiel setzt sich das Natriumformiat mit alpha-Hydroxyisobuttersäure zu dem Natrium Salz dieser Säure um, das als Dehydratisierungskatalysator dient. Es treten keine Schwierigkeiten infolge der Bildung von Koks, Teer oder Polymerisationsprodukten auf.

Beispiel 2

Alpha-Hydroxyisobuttersäure wird in Methacrylsäure in einem kontinuierlichen Verfahren übergeführt, das während einer Zeit von 16 Stunden in einer Vorrichtung durchgeführt wird, die mit automatischen Regeleinrichtungen und Einrichtungen zur Steuerung der Zufuhrgeschwindigkeit von alpha-Hydroxyisobuttersäure und den anderen Reaktionskomponenten versehen ist. Die Reaktions-

Mischung wird anschließend bei Atmosphärendruck destilliert. Während des Verfahrens wird alpha-Hydroxyisobuttersäure, die bezogen auf ihr Gewicht 1,3 % des Natriumsalzes von alpha-Hydroxyisobuttersäure enthält, kontinuierlich in die Vorrichtung gepumpt, die bei einer Temperatur von etwa 230°C gehalten wird. Das Verfahren wird etwa 16 Stunden lang mit einer Beschickungsgeschwindigkeit von alpha-Hydroxyisobuttersäure von etwa 5,2 g/Min. durchgeführt. Unmittelbar vor und während der Destillation wird ein Polymerisationsinhibitor, der aus einer 5 %-igen Lösung von Hydrochinon in Wasser besteht, mit einer Geschwindigkeit von 0,18 g/Min. zugeführt.

Das Destillat, das bei einer Temperatur von etwa 140 - 143°C bei Atmosphärendruck siedet, wird in einer Menge von 5,1 g/Min. aufgefangen. Das Destillationsprodukt enthält eine Durchschnittsausbeute von etwa 92,1 % Methacrylsäure, bezogen auf die angewandte Menge an alpha-Hydroxyisobuttersäure und seinem Natrium Salz. In das System wird Luft eingeführt, damit das Hydrochinon die Polymerisation der Methacrylsäure in der Vorrichtung wirksam verhindert. Falls das in diesem Beispiel beschriebene kontinuierliche Verfahren für eine Zeit durchgeführt werden soll, die 16 Stunden erheblich überschreitet, ist es zweckmäßig, in regelmäßigen Abständen aus dem Reaktorinhalt einen Zweigstrom zur Reinigung des Systems abzuführen, um übermäßige Mengen an Alkali und unerwünschten Nebenprodukten,

beispielsweise Teerstoffen, zu entfernen.

Beispiel 3

In absatzweiser Arbeitsweise werden etwa 104 g (1 Mol) alpha-Hydroxyisobuttersäure, 2,0 g Natriumhydroxyd und 0,2 g Hydrochinonmethyläther in einem Destillationskolben vermischt und 7 Stunden auf eine Temperatur von 200 - 202°C erwärmt. während in das Reaktionsgefäß Luft mit einer Geschwindigkeit von 42 ml/Minute eingeführt wird. Die Reaktionsprodukte, die bei 93 - 133°C überdestillieren, werden aufgefangen und enthalten Methacrylsäure in einer Ausbeute von etwa 95 %. Die Methacrylsäure wird von dem Wasser in dem Destillat durch fraktionierte Destillation abgetrennt. Das Natriumhydroxyd setzt sich mit der alpha-Hydroxyisobuttersäure unter Bildung ihres Natriumsalzes um, das als Dehydratisierungskatalysator wirkt.

Beispiel 4

Die Arbeitsweise von Beispiel 3 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß eine gleiche Menge Kaliumhydroxyd anstelle des Natriumhydroxyds verwendet wird. Die Destillationsgeschwindigkeit von Methacrylsäure und Wasser ist die gleiche wie in Beispiel 3.

109844/1869

BAD ORIGINAL

In jedem der vorhergehenden Beispiele kann das Natriumsalz von alpha-Hydroxyisobuttersäure oder das Hydroxyd oder Salz, das mit alpha-Hydroxyisobuttersäure unter Bildung von Natrium- oder Kalium-alpha-hydroxyisobutyrat reagiert, durch ein Hydroxyd eines stark basischen Metalls oder ein alkalibildendes Metallsalz einer Säure ersetzt werden, das mit alpha-Hydroxyisobuttersäure unter Bildung eines Salzes aus dem Metall und der alpha-Hydroxyisobuttersäure reagiert. Zu den bevorzugten Metallen gehören die Alkali- und Erdalkalimetalle. Diese umfassen Metalle wie Natrium, Lithium, Kalium, Calcium, Barium, Strontium, Magnesium und dergleichen. Zu den Salzen und Hydroxyden, die für diesen Zweck verwendet werden können, gehören Natriumhydroxyd, Lithiumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Bariumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd, Natriumsulfit, Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Strontiumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumdihydrogenphosphat und dergleichen. Die bevorzugten Dehydratisierungskatalysatoren sind solche, die ein Alkalimetallsalz von alpha-Hydroxyisobuttersäure, vorzugsweise das Natrium- oder Kaliumsalz ergeben.

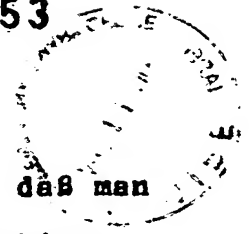
Basen oder Salze, die mit alpha-Hydroxyisobuttersäure unter quantitativer Bildung der Metallsalze der Säure reagieren, werden bevorzugt, da sie einen wirksameren Katalysator ergeben.

Aus diesem Grund sind Natrium- oder Kaliumhydroxyd neben Natrium- oder Kaliumacetat, -formiat oder -carbonat am zweckmäßigsten. Solche Verbindungen, mit denen keine quantitative Bildung der Salze von alpha-Hydroxyisobuttersäure erfolgt, sind befriedigend aber weniger zweckmäßig, da der erzeugte Katalysator eine Dehydratisierung mit geringerer Geschwindigkeit ergibt. Zu dieser Klasse gehören Natriumtetraborat, Natriumoxalat und Calcium- und Magnesiumsalze.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure durch Dehydratisierung von alpha-Hydroxyisobuttersäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die alpha-Hydroxyisobuttersäure in flüssiger Phase bei einer Temperatur von wenigstens etwa 160°C in Gegenwart eines Dehydratisierungskatalysators umsetzt, der aus einem Metallsalz von alpha-Hydroxyisobuttersäure besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dehydratisierungskatalysator ein Alkalimetallsalz von alpha-Hydroxyisobuttersäure verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dehydratisierungskatalysator ein Erdalkalimetallsalz von alpha-Hydroxyisobuttersäure verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dehydratisierungskatalysator das Natriumsalz von alpha-Hydroxyisobuttersäure verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dehydratisierungskatalysator das Kaliumsalz von alpha-Hydroxyisobuttersäure verwendet.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Metallsalz von alpha-Hydroxyisobuttersäure durch Behandlung der Alpha-Hydroxyisobuttersäure mit einem Metallhydroxyd oder einem Metallsalz in situ erzeugt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren praktisch bei Atmosphärendruck durchführt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren bei einer Temperatur durchführt, die wenigstens etwa bei dem Siedepunkt von alpha-Hydroxyisobuttersäure bei dem angewandten Druck liegt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Reaktionstemperatur zwischen 160 und 250°C, vorzugsweise zwischen 210 und 225°C anwendet.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren in Gegenwart eines Polymerisationsinhibitors durchführt.



11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerisationsinhibitor ein Phenthiazin, Hydrochinon oder seine Methyläther, Luft oder Sauerstoff verwendet.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.